

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application: 1-310924

(43) Date of Publication of Application: December 15, 1989

Specification

1. Title of the Invention

INSERT MOLDING METHOD OF THERMOTROPIC LIQUID CRYSTAL POLYMER

2. Claims

- 1. A molding method, characterized in that in an insert molding of embedding a metal or ceramic part in a thermotropic liquid crystal polymer, an insert part is previously heated.**
- 2. The molding method as claimed in claim 1, wherein the insert part is previously heated to 100 to 400°C.**
- 3. The molding method as claimed in claim 1 or 2, wherein the thermotropic liquid crystal polymer is a (co)polymer containing at least a monomer unit represented by the following general formula:**
- 4. The molding method as claimed in claim 1 or 2, wherein the thermotropic liquid crystal polymer is a total aromatic polyester.**
- 5. The molding method as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the insert part comprises a metal or a ceramic alone, or a composite material of those.**

(Example)

The invention is specifically described below by the following examples.

Example 1

Pellets of a liquid crystal polymer (XYDAR SRT-500, a product of Nippon Petrochemicals Co.) comprising terephthalic acid, 4-hydroxybenzoic acid and 4,4'-dihydroxydiphenyl was injection-molded using SUMITOMO NESTAR SG25 Model injection molding machine and a mold for molding a test piece (a mold of inserting a ceramic part having a length of 5 mm, a width of 12 mm and a thickness of 1.5 mm in the inside of a plate having a length of 12 mm, a width of 25 mm and a thickness of 4 mm) at a cylinder front end temperature of 390°C, a nozzle temperature of 390°C, a mold temperature of 150°C, an injection time of 6 seconds, an injection pressure of 1,300 kg/cm², and a cooling time of 15 seconds.

The ceramic insert part was previously heated to 400°C in an oven, and immediately set in the mold from the oven. The time of from ejection from the oven to injection initiation was about 10 seconds. After passing the same time without closing the mold, a surface temperature of the insert part was measured with an infrared thermometer. As a result, the temperature was within a range of from 300 to 330°C. The shape of the molded article obtained is shown in Fig. 1 and Fig. 2.

A rope was passed through a hole shown in Fig. 4, and 10 kg weight was quietly hung. Other end of the rope was fixed with a jig, and the presence or absence of peeling between the resin and the insert part was examined. The results are shown in Table 1.

Example 2

Test was conducted in the same manner as in Example 1, except for using XYDAR FC-110 containing 40% of glass fibers in place of XYDAR SRT-500. The results are shown in Table 1.

Example 3

Test was conducted in the same manner as in Example 2, except for heating the insert part to 300°C in an oven. The results are shown in Table 1.

Comparative Examples 1 and 2

Tests were conducted in the same manner as in Examples 1 and 2, except for setting the insert part in the mold without previously heating the insert part. The results are shown in Table 1.

Example 4

Injection molding was conducted in the same manner as in Example 1, except that VECTRA A130 pellets (trade name, a product of Celanese Chemicals, Ltd.) was used in place of XYDAR, the cylinder front end temperature was 290°C, the nozzle temperature was 290°C, the mold temperature was 100°C, and other injection conditions were the same as in Example 1.

The same ceramic insert part as used in Example 1 was used, and after heating to 300°C in an oven, the ceramic insert part was immediately set in the mold. As a result of measuring a surface temperature of the insert part in the same manner as in Example 1, the temperature at the time of injection initiation was within a range of from 220 to 235°C. The results of testing the obtained molded article in the same manner as in Example 1 are shown in Table 1.

Comparative Example 3

The insert part was set in the mold without previously heating, and the results of testing in the same manner as in Example 4 are shown in Table 1.

TABLE 1

	Liquid crystal polymer	Oven temperature for heating insert part (°C)	Insert part temperature at injection initiation (°C)	Number of occurrence of peeling when applying 10 kg load (/5 parts)
Example 1	XYDAR SRT-500	400	300-330	0
Example 2	XYDAR FC-110	Same as above	295-320	0
Example 3	Same as above	300	220-250	2
Comparative Example 1	XYDAR SRT-500	-	40-45	5
Comparative Example 2	XYDAR FC-110	-	40-45	5
Example 4	VECTRA A130	300	220-235	0
Comparative Example 3	Same as above	-	40-45	5

(Advantage of the Invention)

According to the invention, there is the following inherent effect in insert molding of a thermotropic liquid crystal polymer.

(1) Because wetting between an inert part and the polymer is improved, bonding properties are improved, and position deviation, crack, leakage of gas or liquid, and the like, due to peeling at the interface are eliminated.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 and Fig. 2 show the insert-molded article used in the examples of the invention. Fig. 1 is a top view, and Fig. 2 is a side view.

Thermotropic liquid crystal polymer 1, insert part 2, through-holes 3, 4

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-310924

⑬ Int. Cl.⁴

B 29 C 45/14

識別記号

庁内整理番号

7258-4F

⑭ 公開 平成1年(1989)12月15日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 サーマトロピック液晶ポリマーのインサート成形法

⑯ 特 願 昭63-141592

⑰ 出 願 昭63(1988)6月10日

⑱ 発 明 者 小 林 俊 孝 千葉県船橋市飯山崎町1-778-6

⑲ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 斉藤 武彦 外1名

明 細 書

1. [発明の名称]

サーマトロピック液晶ポリマーのインサート成形法

2. [特許請求の範囲]

- (1) サーマトロピック液晶ポリマーに金属またはセラミックス製部品を包埋するインサート成形において、インサート部品をあらかじめ加熱保持しておくことを特徴とする成形法。
- (2) インサート部品をあらかじめ100～400℃に加熱保持する請求項1に記載の成形法。
- (3) サーマトロピック液晶ポリマーが少なくとも下記一般式で表わされるモノマー単位を含む(共)重合体である請求項1または2に記載の成形法。

一般式



- (4) サーマトロピック液晶ポリマーが全芳香族ポリエステルである請求項1または2に記載の成形法。
- (5) インサート部品が、金属、セラミックス単独あるいはそれらの複合材からなる請求項1～4のいずれか1項に記載の成形法。

3. [発明の詳細な説明]

(産業上の利用分野)

本発明は、サーマトロピック液晶ポリマーのインサート成形法に関するものである。

(従来技術)

従来よりインサート成形は異なる機能を持つ、異種材料を一体化する手段として、電気電子部品、自動車部品などの製造に应用されている。近年、インサート成形部品に対して、耐熱性、強靱性、寸法精度などを要求される例が多くなり、これらの要求を満足させる樹脂として、サーマトロピック液晶ポリマーが使用されるに至っている。

しかし、サーマトロピック液晶ポリマーは金型内での固化速度が早く、インサート部品との界面におけるぬれが悪く、外部からの応力や熱によって、容易に界面に剥離を生じ、位置ずれや割れ、気体、液体の漏れの原因になるという欠点があり、製品の用途や形状に制限があるのが現状である。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、上記サーマトロピック液晶ポリマーのインサート成形において、インサート部品と該ポリマーのぬれが悪いという課題を解決することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明はサーモトロピック液晶ポリマーに金属またはセラミックス製部品を包埋するインサート成形において、インサート部品をあらかじめ加熱、保持しておくことを特徴とする成形法に関するものである。

以下詳細に説明する。

本発明で言うサーモトロピック液晶ポリマーとは、溶融時に光学的異方性を示す熱可塑性溶融可能なポリマーである。このような溶融時に光学的異方性を示すポリマーは、溶融状態でポリマー分子鎖が規則的な並行配列をとる性質を有している。光学的異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した通常の偏光検査法により確認できる。

サーモトロピック液晶ポリマーは、一般に細長く、扁平で、分子の長鎖に沿って剛性が高く同軸または並行のいずれかの関係にある複数の連続伸長結合を有しているようなモノマーから製造される。

上記のように光学的異方性溶融相を形成するポリマーの構成成分としては

(A) 芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸系化合物の少なくとも1種、

(B) 芳香族ヒドロキシカルボン酸系化合物の少なくとも1種、

(C) 芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール系化合物の少なくとも1種、

(D) 芳香族チオール、芳香族チオフエノール、芳香族チオールカルボン酸系化合物の少なくとも1種、

(E) 芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン系化合物の少なくとも1種

等があげられる。これ等は単独で構成される場合もあるが、多くは(A)と(C)、(A)と(D)、(A)(B)と(C)、(A)(B)と(E)、あるいは(A)(B)(C)と(E)等の様に組合せて構成される。

上記(A1)芳香族ジカルボン酸系化合物としては、テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-トリフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシブタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテル-3,3'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-3,3'-ジカルボン酸、ジフェニルエタン-3,3'-ジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸のごとき芳香族ジカルボン酸またはクロロテレフタル酸、ジクロロテレフタル酸、プロモテレフタル酸、メチルテレフタル酸、ジメチルテレフタル酸、エチルテレフタル酸、メトキシテレフタル酸、エトキシテレフタル酸等、上記芳香族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

(A2)脂環族ジカルボン酸としては、トランス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸またはトランス-1,4-(2-メチル)シクロヘキサンジカルボン酸、トランス-1,4-(2-クロル)シクロヘキサンジカルボン酸等、上記脂環族ジカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

(B)芳香族ヒドロキシカルボン酸系化合物としては、4-ヒドロキシ安息香酸、3-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸または3-メチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-メチル-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5-メトキシ-2-ナフトエ酸、2-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-クロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,3-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジクロロ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-プロモ-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-5-クロロ-2-ナフトエ酸、

6-ヒドロキシ-7-クロロ-2-ナフトエ酸、6-ヒドロキシ-5,7-シクロ-2-ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸のアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

(C1)芳香族ジオールとしては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジヒドロキシトリフェニル、ヒドロキノン、レゾルシン、2, 6-ナフタレンジオール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス(4-ヒドロキシフェノキシ)エタン、3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1, 6-ナフタレンジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン等の芳香族ジオールまたはクロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、1-ブチルヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、4-クロレゾルシン、4-メチルレゾルシン等の芳香族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

(C2)脂環族ジオールとしては、トランス-1, 4-シクロヘキサジオール、シス-1, 4-シクロヘキサジオール、トランス-1, 4-シクロヘキサジメタノール、シス-1, 4-シクロヘキサジメタノール、トランス-1, 3-シクロヘキサジオー

ル、シス-1, 2-シクロヘキサジオール、トランス-1, 3-シクロヘキサジメタノールのような脂環族ジオールまたはトランス-1, 4-(2-メチル)シクロヘキサジオール、トランス-1, 4-(2-クロロ)シクロヘキサジオールのような脂環族ジオールのアルキル、アルコキシまたはハロゲン置換体が挙げられる。

(C3)脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等の直鎖状または分岐状脂肪族ジオールが挙げられる。

(D1)芳香族ジチオールとしては、ベンゼン-1, 4-ジチオール、ベンゼン-1, 3-ジチオール、2, 6-ナフタレン-ジチオール、2, 7-ナフタレン-ジチオール等が挙げられる。

(D2)芳香族メルカプトカルボン酸としては、4-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸、6-メルカプト-2-ナフトエ酸、7-メルカプト-2-ナフトエ酸等が挙げられる。

(D3)芳香族メルカプトフェノールとしては、4-メルカプトフェノール、3-メルカプトフェノール、6-メルカプトフェノール等が挙げられる。

(E)芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン系化合物と

しては、4-アミノフェノール、N-メチル-4-アミノフェノール、1, 4-フェニレンジアミン、N-メチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジメチル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、2-クロロ-4-アミノフェノール、4-アミノ-1-ナフトール、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルメタン、4-アミノ-4'-ヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノフェニルスルフィド(チオジアニリン)、4, 4'-ジアミノフェニルスルホン、2, 5-ジアミノトルエン、4, 4'-エチレンジアニリン、4, 4'-ジアミノジフェノキシエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン(メチレンジアニリン)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(オキシジアニリン)等が挙げられる。

本発明で用いるサーモトロピック液晶ポリマーは、上記化合物を溶融アシドリシス法やスラリー重合法等の多様なエステル形成法により製造することが出来る。

本発明で用いるサーモトロピック液晶ポリマーには、一つの高分子鎖の一部が異方性溶融相を形成するポリマーのセグメントで構成され、残りの部分が異方性溶融相を形成しない

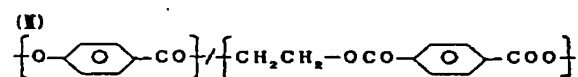
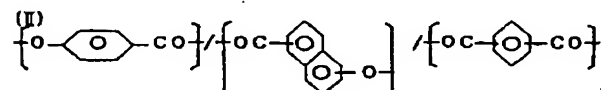
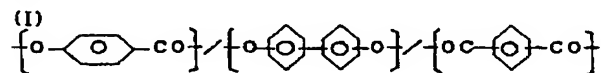
熱可塑性樹脂のセグメントから構成されるポリマーも含まれる。また、複数のサーモトロピック液晶ポリマーを複合したものも含まれる。

これらのサーモトロピック液晶ポリマーの中、好ましくは、

少なくとも一般式



で表わされるモノマー単位を含む(共)重合体であって、具体的には



等がある。

液晶ポリマーは、そのまま単独で使用してもよく、あるいは所望に応じてフィラー等を加えてもよい。フィラーとしては公知のものを使用してよく、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、およびそれらをエポキシ系、シラン系化合物などで表面処理した繊維状補強材、また、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、シリカマグネシア、チタニア、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、石こう、ガラスフレークなどの無機フィラーなどが例示される。

樹脂にインサートする素材はその特性を生かし、かつ、樹脂の欠点を補う目的で使用される。主にアルミニウム、銅、鉄、しんちゅうおよびそれらの合金などの金属類や、セラミックスのような無機固体類からあらかじめ、棒、ピン、ネジ等の部品に成形されているものが使用される。

インサート部品は金型に装着される前、あるいは装着後に電気ヒーター、電磁誘導加熱、火炎などの熱源により、直接あるいは熱媒体を通じて間接的に加熱される。加熱温度は金型に樹脂が充填される時点で、インサート部品の表面温度が、100～400℃で、好ましくは200～350℃になるように設定する。温度が低いと効果が少なく、逆に高いと、インサート部品の変形、劣化、充填される樹脂の劣化を引き起こすので好ましくない。

すので好ましくない。

インサート部品の加熱終了から樹脂の充填までの時間は、インサート部品の熱容量、熱伝導度、金型との接触面積、金型温度などにより異なるが、可能な限り短くする。品質の安定と、安全の点から加熱操作およびインサート部品の金型内への装着は自動化されていることが好ましい。

(実施例)

以下、実施例により、この発明を具体的に説明する。

実施例 1

テレフタル酸、4-ヒドロキシ安息香酸、および4,4'-ジヒドロキシジフェニルよりなるサーモトロピック液晶ポリマーであるザイダー(日本石油化学㈱の商品名)SRT-500ペレットを、住友ネスターSG25型射出成形機と試験片成形用金型(縦12mm、横25mm、厚さ4mmの板状の内部に縦6mm、横12mm、厚さ1.5mmのセラミックス製部品をインサートする金型)を用いて、シリンダー前部温度390℃、ノズル温度390℃、金型温度150℃、射出時間6秒、射出圧力1300kg/cm²、冷却時間15秒で射出成形を行った。

セラミックス製インサート部品はオープン中であらかじめ400℃に加熱され、オープン中よりただちに金型内にセッ

トされた。オープンより取り出し、射出が開始されるまでの時間は約10秒であった。金型を閉じないで、同じ時間経過した後、インサート部品の表面温度を赤外線温度計で測定したところ、300～330℃の範囲に入っていた。得られた成形品の形状を第1図、第2図に示す。

図中4に示す穴にひもを通し、10kgの重りを静かにつらし、他端を治具で固定し、樹脂とインサート部品の剝離の発生の有無を判定した。結果は表1に示す通りであった。

実施例 2

ザイダー[®]SRT-500のかわりに、ガラスファイバー40%入りのザイダー[®]FC-110を使用して、実施例1と同様の方法で試験した結果を表1に示す。

実施例 3

インサート部品をオープン中で300℃に加熱した他は、実施例2と同様の方法で試験した結果を表1に示す。

比較例 1, 2

インサート部品をあらかじめ加熱することなしに金型内にセットし、実施例1および実施例2と同様の方法で試験した結果を表1に示す。

実施例 4

実施例1のザイダーのかわりにベクトラ(米国セラニーズ社の商品名)A130ペレットを使用し、シリンダー前部温度290℃、ノズル温度290℃、金型温度100℃、その他の射出条件は実施例1と同様の方法で射出成形を行った。

セラミックス製インサート部品も実施例1と同じものを使用し、オープン中で300℃に加熱した後、ただちに金型内にセットされた。実施例1と同様の方法でインサート部品の表面温度を測定したところ、射出開始相当時の温度は220～235℃の範囲に入っていた。得られた成形品を実施例1と同様の方法で試験した結果を表1に示す。

比較例 3

インサート部品をあらかじめ加熱することなしに金型内にセットし、実施例4と同様の方法で試験した結果を表1に示す。

表 1

(n = 5)

	液晶ポリマー	インサート部品 加熱オープン温度 (℃)	射出開始相当時の インサート部品温度 (℃)	10 kgの荷重をかけた ときの剝離の発生個数 (個/5個)
実施例1	サイダーSRT-500	400	300~330	0
実施例2	サイダーFC-110	同上	295~320	0
実施例3	同上	300	220~250	2
比較例1	サイダーSRT-500	—	40~45	5
比較例2	サイダーFC-110	—	40~45	5
実施例4	ベクトラA130	300	220~235	0
比較例3	同上	—	40~45	5

(発明の効果)

本発明によれば、サーモトロピック液晶ポリマーのインサート成形において以下のような特有な効果がある。

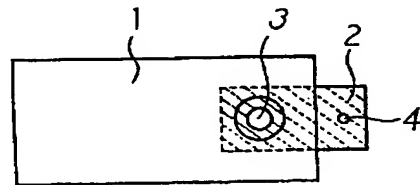
- (1) インサート部品と該ポリマーのぬれが改善されることから、密着性が向上し、界面の剝離によって生じる、位置ずれや割れ、気体、液体の漏れなどがなくなる。

4. [図面の簡単な説明]

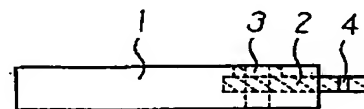
第1図、第2図は本発明の実施例に用いられた、インサート成形品を示したもので、第1図は上面図、第2図は側面図である。

サーモトロピック液晶ポリマー1、インサート部品2、貫通した穴3、4。

第1図



第2図



特許出願人 日本石油化学株式会社

代理人 弁理士 齊藤武彦

同 弁理士 川瀬良治

特開平1-310924(6)

手 続 補 正 書

平成1年3月6日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第141592号

2. 発明の名称

サーモトロピック液晶ポリマーのインサート成形法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本石油化学株式会社

4. 代理人

107

住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号
赤坂大成ビル(電話582-7161)

氏名 弁理士 (7175) 齊 藤 武 彦

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書12頁12行の「日本石油化学㈱の商品名」を「商
品名、米国アモコパフォーマンスプロダクツ社製」と補正
する。



方 式 査 (

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.